

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147349

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/08

(21)Application number : 2001-348390

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 14.11.2001

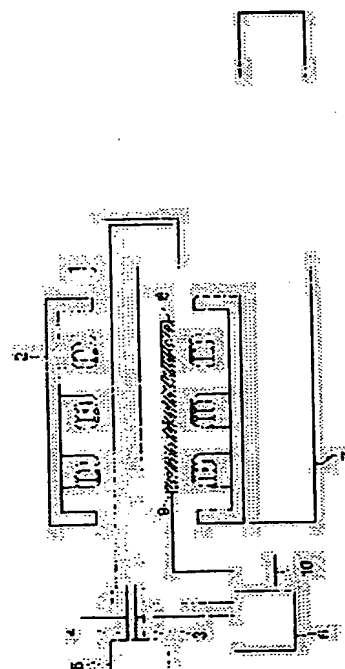
(72)Inventor : SUZUKI TAKAYUKI
ITO SATOSHI
FURUSAWA NAOKO
OKADA HISAHIRO
HOSHINO HIDEKI
HOSHINO NORIKO

(54) BAKING DEVICE FOR PRODUCING INORGANIC PHOSPHOR AND PROCESS FOR PRODUCING INORGANIC PHOSPHOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a baking device for producing an inorganic phosphor, which allows an accurate control of the temperature in the oven core tube of a baking device in the baking step, and a process for producing an inorganic phosphor with excellent stability in production.

SOLUTION: The baking device for producing an inorganic phosphor is characterized in that it has a temperature-measuring means for obtaining the temperature of an inorganic phosphor precursor in the oven core tube. The baking device is used in the process for producing an inorganic phosphor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-147349

(P2003-147349A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 K 11/08

識別記号

F I

C 0 9 K 11/08

テ-マ-ト* (参考)

B 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-348390 (P2001-348390)

(22) 出願日 平成13年11月14日 (2001.11.14)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 鈴木 隆行

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

(72) 発明者 伊藤 聡

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 古澤 直子

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

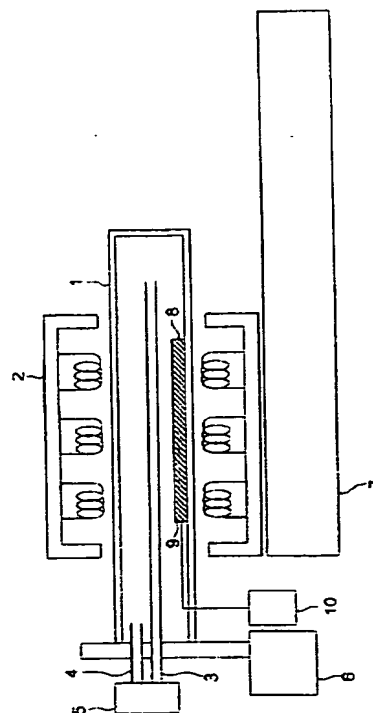
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機蛍光体製造用焼成装置および無機蛍光体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 焼成工程における焼成装置の炉芯管内の温度制御を的確に行うことが可能な無機蛍光体製造用焼成装置および製造安定性に優れた無機蛍光体の製造方法を提供する。

【解決手段】 炉芯管内の無機蛍光体前駆体の温度を知るための温度計測手段を有することを特徴とする無機蛍光体製造用焼成装置及び無機蛍光体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炉芯管内の無機蛍光体前駆体の温度を知るための温度計測手段を有することを特徴とする無機蛍光体製造用焼成装置。

【請求項 2】 温度計測手段により計測された温度により、炉芯管内の無機蛍光体前駆体の温度を制御し得る温度制御手段を有することを特徴とする請求項 1 に記載の無機蛍光体製造用焼成装置。

【請求項 3】 還元焼成が可能であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の無機蛍光体製造用焼成装置。

【請求項 4】 炉芯管が回転することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体製造用焼成装置。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体製造用焼成装置を用いることを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は無機蛍光体製造用焼成装置および無機蛍光体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、様々な分野で、種々の蛍光体が用いられている。例えば、照明装置の一例である三波長発光型の蛍光ランプにおいては、蛍光体として青色、緑色、赤色の三波長に発光する蛍光体が用いられ、また、表示装置の一例である CRT、PDP、エレクトロルミネッセンス装置、能動発光液晶装置、放射線計測等においても各種の蛍光体が用いられている。

【0003】 ところで、これら蛍光体は、通常、種々の蛍光体原料（前駆体）を焼成することにより製造できる。この焼成工程は、蛍光体の母体結晶が成長すると同時に、母体結晶中に賦活剤元素が拡散する工程であり、得られる蛍光体の発光特性に影響を及ぼす重要な工程である。特に焼成工程における焼成温度制御は、蛍光体の安定した特性を得るために極めて重要となる。

【0004】 焼成工程において用いられる焼成装置は、一般的に、内部に石英やアルミナ等のセラミックス系の材料からなる炉芯管、および該炉芯管外部に熱源が配され、さらに、蛍光体原料（前駆体）を収容し得る焼成容器が前記炉芯管内部に出し入れ可能に備えられてなる。さらに、炉芯管内部の焼成雰囲気調整するためのガス導入排気管が、炉芯管に接続している。焼成時には、前記焼成容器に蛍光体原料（前駆体）を収容し、これを前記炉芯管内部に投入し、ガス導入排気管により炉芯管内部の焼成雰囲気を調整しつつ、前記熱源からの熱により焼成炉内部を高温にして、前記蛍光体原料（前駆体）の焼成を行う。

【0005】 焼成装置の温度制御は、一般に、熱源近傍にある温度センサーにより制御されている。しかし、かかる方法では、蛍光体原料（前駆体）の充填量や炉芯管

内部の状態（汚れ等）により、蛍光体原料（前駆体）に実質的にかかる温度が設定の値からずれたり、均一でない場合があった。炉芯管内温度のばらつきは、焼成むらの発生および得られる蛍光体の特性のばらつきにつながる。

【0006】 今日、炉芯管内の温度制御を的確に行うことが可能な無機蛍光体製造用の焼成装置、製造安定性に優れた無機蛍光体の製造方法が望まれているのが現状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって本発明の目的は、焼成工程における焼成装置の炉芯管内の温度制御を的確に行うことが可能な無機蛍光体製造用の焼成装置および製造安定性に優れた無機蛍光体の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0009】 1. 炉芯管内の無機蛍光体前駆体の温度を知るための温度計測手段を有することを特徴とする無機蛍光体製造用焼成装置。

【0010】 2. 温度計測手段により計測された温度により、炉芯管内の無機蛍光体前駆体の温度を制御し得る温度制御手段を有することを特徴とする前記 1 に記載の無機蛍光体製造用焼成装置。

【0011】 3. 還元焼成が可能であることを特徴とする前記 1 または 2 に記載の無機蛍光体製造用焼成装置。

【0012】 4. 炉芯管が回転することを特徴とする前記 1～3 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体製造用焼成装置。

【0013】 5. 前記 1～4 のいずれか 1 項に記載の無機蛍光体製造用焼成装置を用いることを特徴とする無機蛍光体の製造方法。

【0014】

【発明の実施の形態】 発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

【0015】 図 1 は、本発明の無機蛍光体製造用焼成装置の一例を示す模式断面図である。図 1 において、1 は炉芯管であって、炉芯管 1 の外部には熱源 2 が配され、該熱源 2 によって炉芯管 1 内部が加熱され、炉芯管 1 内に投入される無機蛍光体前駆体 8 が焼成できるように構成されている。該無機蛍光体前駆体は直接、炉芯管で焼成してもよく、また焼成容器に収容して焼成してもよい。

【0016】 炉芯管 1 には、内部にガスを導入および排気し得るように、ガス導入管 3 およびガス排気管 4 が連通し、炉芯管 1 内部の雰囲気をガス導入排気制御部 5 により還元雰囲気等に適宜調整できるようになっている。

【0017】 また、炉芯管 1 内部には、焼成する無機蛍光体前駆体 8 の温度を直接計測することを可能とすべ

く、温度検知部 9 が炉芯管 1 内部に配置されるように、温度計測部（温度計測手段）10 が備えられる。温度計測部（温度計測手段）10 の温度検知部 9 は、無機蛍光体前駆体 8 を焼成する際に発生する、ガス等の影響を受けにくいものを選択することが望ましい。炉芯管 1 の内部に配置された温度検知部 9 は、先端が無機蛍光体前駆体 8 に接するように位置させ、温度検知部 9 が検知する無機蛍光体前駆体 8 の温度に応じて熱源 2 を制御し、それによって無機蛍光体前駆体 8 の焼成温度を最適化できる。またこれらの温度検知部 9 は、炉芯管 1 内を移動可能であり、無機蛍光体前駆体 8 の温度分布を検知し、焼成温度を最適化することもできる。このように焼成工程の温度制御を厳密にすることによって、得られる無機蛍光体の製造安定性を高めるのがそのねらいである。

【0018】焼成装置は 10～500 rpm 回転させる能力を有する駆動制御部 6 を有して構成されており、炉芯管 1 の図面上右端部は閉止されており、サンプル投入は炉芯管 1 の左端開口部より投入した後、駆動制御部 6 に炉芯管 1 を取り付けることにより行う。

【0019】熱源 2 は 1600℃までの加熱能力を有し、温度制御部 7 によってコントロールされる。また熱源 2 は温度制御部 7 上を左右にスライドすることが可能であり、熱源を炉芯管から外すことで急冷させることができる。

【0020】続いて、本発明の無機蛍光体の製造方法について説明する。本発明の無機蛍光体の製造方法は、無機蛍光体原料を混合して無機蛍光体前駆体を調製する工程と、前記無機蛍光体前駆体を焼成して焼成物とする焼成工程と、焼成後冷却を行う冷却工程とを有する。

【0021】本発明の焼成工程は、上述した本発明の無機蛍光体製造用焼成装置を用い、無機蛍光体前駆体を前記炉芯管内部に直接投入、または無機蛍光体製造用焼成容器に収容し、これを前記炉芯管内部に投入し、熱源からの熱により炉芯管内部を高温にして、無機蛍光体前駆体の焼成を行う工程であることを特徴とする。

【0022】炉芯管を回転させると無機蛍光体全体の均質な焼成が可能となる。また、無機蛍光体が内壁に付着することが少なくなり、無機蛍光体が内壁に付着して熱伝導を妨げることが少なくなるので、均質な焼成が可能となる。

【0023】本発明の無機蛍光体の製造方法における無機蛍光体の組成は、例えば、特開昭 50-6410 号、同 61-65226 号、同 64-22987 号、同 64-60671 号、特開平 1-168911 号等に記載されており、特に制限はないが、結晶母体である Y_2O_3 、 Zn_2SiO_4 、 $Ca_5(PO_4)_3Cl$ 等に代表される金属酸化物及び ZnS 、 SrS 、 CaS 等に代表される硫化物に、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Pm 、 Sm 、 Eu 、 Gd 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、 Yb 等の希土類金属のイオンや Ag 、 Al 、 Mn 、 Sb 等の金属のイオン

を賦活剤または共賦活剤として組み合わせたものが好ましい。

【0024】結晶母体の好ましい例を以下に列举する。 ZnS 、 Y_2O_3 、 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 Y_2SiO_5 、 Zn_2SiO_4 、 Y_2O_3 、 $BaMgAl_{10}O_{17}$ 、 $BaAl_{12}O_{19}$ 、 $(Ba, Sr, Mg)O \cdot aAl_2O_3$ 、 $(Y, Gd)BO_3$ 、 YO_3 、 $(Zn, Cd)S$ 、 $SrGa_2S_4$ 、 SrS 、 GaS 、 SnO_2 、 $Ca_{10}(PO_4)_6(F, Cl)_2$ 、 $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17}$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2$ 、 $(La, Ce)PO_4$ 、 $CeMgAl_{11}O_{19}$ 、 $GdMgB_5O_{10}$ 、 $Sr_2P_2O_7$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}$ 以上の結晶母体及び賦活剤または共賦活剤は、同族の元素と一部置き換えたものでも構わないし、とくに元素組成に制限はない。

【0025】以下に無機蛍光体の化合物例を示すが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0026】〔青色発光無機蛍光化合物〕

- (BL-1) $Sr_2P_2O_7 : Sn^{4+}$
- (BL-2) $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$
- (BL-3) $BaMgAl_{10}O_{17} : Eu^{2+}$
- (BL-4) $SrGa_2S_4 : Ce^{3+}$
- (BL-5) $CaGa_2S_4 : Ce^{3+}$
- (BL-6) $(Ba, Sr)(Mg, Mn)Al_{10}O_{17} : Eu^{2+}$
- (BL-7) $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu^{2+}$
- (BL-8) $BaAl_2Si_2O_8 : Eu^{2+}$
- (BL-9) $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$
- (BL-10) $Sr_2P_2O_7 : Eu^{2+}$
- (BL-11) $Sr(H_2PO_4)_2 : Eu^{2+}$

〔緑色発光無機蛍光化合物〕

- (GL-1) $(Ba, Mg)Al_{16}O_{27} : Eu^{2+}, Mn^{2+}$
- (GL-2) $Sr_4Al_{14}O_{25} : Eu^{2+}$
- (GL-3) $(Sr, Ba)Al_2Si_2O_8 : Eu^{2+}$
- (GL-4) $(Ba, Mg)_2SiO_4 : Eu^{2+}$
- (GL-5) $Y_2SiO_5 : Ce^{3+}, Tb^{3+}$
- (GL-6) $Sr_2P_2O_7 - Sr_2B_2O_5 : Eu^{2+}$
- (GL-7) $(Ba, Ca, Mg)_5(PO_4)_3Cl : Eu^{2+}$
- (GL-8) $Sr_2Si_3O_8 - 2SrCl_2 : Eu^{2+}$
- (GL-9) $Zr_2SiO_4, MgAl_{11}O_{19} : Ce^{3+}, Tb^{3+}$
- (GL-10) $Ba_2SiO_4 : Eu^{2+}$
- (GL-11) $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2 : Tb^{3+}$
- (GL-12) $Y_3Al_5O_{12} : Tb^{3+}$
- (GL-13) $La_3Ga_5SiO_{14} : Tb^{3+}$

〔赤色発光無機蛍光化合物〕

- (RL-1) $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

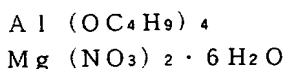
5

- (RL-2) $(\text{Ba}, \text{Mg})_2 \text{SiO}_4 : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-3) $(\text{Ba}, \text{Mg}) \text{Al}_{16} \text{O}_{27} : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-4) $(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Mg})_5 (\text{PO}_4)_3 \text{Cl} : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-5) $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-6) $\text{CaS} : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-7) $\text{YAlO}_3 : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-8) $\text{Ca}_2 \text{Y}_8 (\text{SiO}_4)_6 \text{O}_2 : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-9) $\text{LiY}_9 (\text{SiO}_4)_6 \text{O}_2 : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-10) $\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{2+}$
 (RL-11) $\text{Gd}_2 \text{O}_2 \text{S} : \text{Eu}^{3+}$
 (RL-12) $\text{CaS} : \text{Eu}^{3+} \text{Cl}$
 (RL-13) $(\text{Ca}, \text{Mg})_3 (\text{PO}_4)_2 : \text{Sn}^{2+}$

前記無機蛍光体前駆体を調製する工程は、従来から公知のあらゆる方法で製造できる。発光強度の観点からは、製造時に機械的破碎工程を経ない、つまりビルドアップ法で合成されるものが好ましく、特にゾルゲル法、晶析法等による液相法によって製造されるものが好ましい。

【0027】前記無機蛍光体前駆体の焼成温度としては、500～1400℃中における一定温度とすることが好ましく、特に1000℃以上とすることが好ましい。

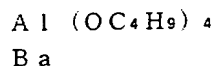
【0028】前記焼成時の焼成時間としては、無機蛍光*



をエタノール333mlに溶解した溶液、



をエタノール333mlに溶解した溶液及び



をエタノール333mlに溶解した溶液を70℃で混合し30分攪拌後、水250mlを添加しゲル化させ、湿潤ゲルを得た。得られた湿潤ゲルを、密閉容器中、60℃で15時間熟成させた。その後、析出した無機蛍光体前駆体を濾過分取し、50℃で10時間乾燥した。

【0034】実施例の焼成装置として、図1に記載の焼成装置を用いた。無機蛍光体前駆体は、焼成容器であるアルミナ製ボートに充填し5% H_2 -95% N_2 雰囲気中、1400℃まで加熱し、同温度で3時間の熱処理を施した。焼成中は無機蛍光体前駆体の温度計測を行い、これに付随する焼成温度の制御を行った。焼成後、200℃以下まで冷却した後、焼成物を大気中に取り出し、組成式： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BL-3) の無機蛍光体を得た。得られた無機蛍光体は、極大励起波長233nm、極大発光波長447nmであった。

【0035】上記の焼成操作を30回行い、得られた30回分の無機蛍光体それぞれに励起波長233nmの紫外線を照射し、それぞれの発光強度を測定し、平均値お

6

* 体前駆体の充填量、焼成温度又は炉からの取出温度等によっても異なるが、一般に、0.5～6時間が好ましく、1～3時間がより好ましい。

【0029】本発明の蛍光体の製造方法においては、前記焼成工程を経た後、冷却工程に移行する。冷却工程における冷却は、特に限定されるものではなく、公知の冷却方法より適宜選択することができ、例えば放置により温度低下させる方法でも、冷却機を用いて温度制御しながら強制的に温度低下させる方法のいずれであってもよい。但し、冷却時間を短縮し、十分な特性を有する無機蛍光体を安定に製造しうる点で、所望の温度に制御して冷却する方法が好ましい。

【0030】また、冷却後の無機蛍光体に対し、必要に応じて、さらに洗浄工程、乾燥工程、篩分工程等の一般的な各種工程を設けることもできる。

【0031】

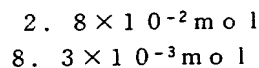
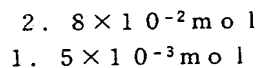
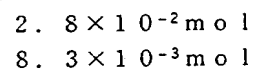
【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0032】実施例1

組成式： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BL-3) の無機蛍光体の製造

下記、ゾルゲル法にて無機蛍光体前駆体を製造した。

【0033】



よび標準偏差を算出した。

【0036】比較例1

組成式： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BL-3') の無機蛍光体の製造

実施例1において、無機蛍光体前駆体の焼成温度の計測を行わず、これに付随する焼成温度の制御も行わなかったことを除いては、実施例1と同様にして、組成式： $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$ (BL-3') の無機蛍光体を得た。得られた蛍光体は極大励起波長233nm、極大発光波長447nmであった。

【0037】上記の焼成操作を30回行い、得られた30回分の無機蛍光体それぞれに励起波長233nmの紫外線を照射し、それぞれの発光強度を測定し、平均値および標準偏差を算出した。

【0038】得られた30回分の無機蛍光体 (BL-3) および比較蛍光体 (BL-3') の発光強度の平均値および標準偏差を、無機蛍光体BL-3の平均値を100とした相対値で表1に示す。

【0039】

【表1】

	相対発光強度（平均値）	標準偏差
蛍光体 BL-3	100	3.5
比較蛍光体 BL-3'	84	10.3

【0040】表1から明らかなように、本発明の焼成装置を用いた無機蛍光体（BL-3）は、比較蛍光体（BL-3'）に比べ発光強度も高く、バラツキも少ない。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、焼成装置の炉芯管内の温度制御を的確に行うことが可能であり、製造安定性に優れた無機蛍光体製造用の焼成装置および無機蛍光体の製造方法を提供することができる。

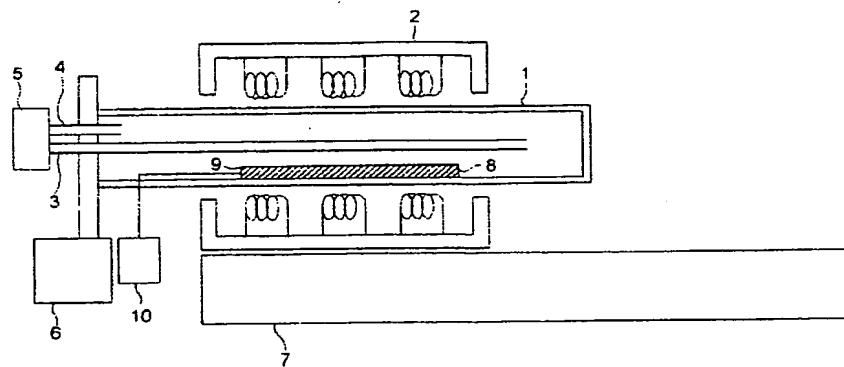
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の無機蛍光体製造用焼成装置の模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 炉芯管
- 2 熱源
- 3 ガス導入管
- 4 ガス排気管
- 5 ガス導入排気制御部
- 6 駆動制御部
- 7 温度制御部
- 8 無機蛍光体前駆体
- 9 温度検知部
- 10 温度計測部（温度計測手段）

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 岡田 尚大
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 星野 秀樹
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72)発明者 星野 徳子
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム(参考) 4H001 CA01 CF02